

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 53 482.9  
Anmeldetag: 18. November 2002  
Anmelder/Inhaber: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,  
Leverkusen/DE  
Bezeichnung: Verfestigungsstabile blockierte Polyisocyanate  
IPC: C 08 G 18/80

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 04. September 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read "D. Göttsche", is written over a stylized, decorative flourish. Below the signature, the word "Leitung" is printed in a smaller font.

Verfestigungsstabile blockierte Polyisocyanate

5 Die vorliegende Erfindung betrifft neue lagerstabile blockierte Polyisocyanate, ein  
Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung zur Herstellung von Poly-  
urethanwerkstoffen und Beschichtungen.

10 Blockierte Polyisocyanate werden zum Beispiel in Einkomponenten-Polyurethan-  
Einbrennlacken (1K-PUR-Einbrennlacken), insbesondere in der Automobil-Erst-  
lackierung, für die Kunststofflackierung und für Coil Coating eingesetzt.

15 Die Blockierung von Polyisocyanaten ist seit langem allgemein u.a. für die Her-  
stellung von Vernetzerkomponenten für 1K-Polyurethan-Beschichtungssysteme be-  
kannt. Die Verwendung beispielsweise von 1,2,4-Triazol, Diisopropylamin oder  
Malonsäurediethylester zur Polyisocyanat-Blockierung führt zu Beschichtungs-  
systemen mit besonders niedriger Vernetzungstemperatur. Dies ist aus ökonomischer  
Sicht, aber auch für die Lackierung thermoempfindlicher Substrate wie Kunststoffe  
von Bedeutung („Polyurethane für Lacke und Beschichtungen“, Vincentz Verlag,  
Hannover, 1999).

20

Organische Lösungen 1,2,4-Triazol-, Diisopropylamin- oder Malonsäurediethylester-  
blockierter Polyisocyanate sind allerdings nicht über Monate lagerfähig, da sie eine  
sehr hohe Neigung zu Verfestigung z.B. durch Auskristallisation des enthaltenen  
Isocyanats zeigen. Diese Neigung ist besonders ausgeprägt für Polyisocyanate mit  
25 Isocyanuratstruktur auf Basis linear aliphatischer Diisocyanate. Aus diesem Grund  
sind sie nicht für die Verwendung in lösemittelhaltigen 1K-PUR-Beschichtungs-  
systemen geeignet, sondern teilweise für Pulverlacke von Interesse.

30 In speziellen Fällen können blockierte Polyisocyanate, deren Lösungen in organi-  
schen Lösemitteln nicht zu Verfestigung z.B. durch Auskristallisation neigen, durch  
die Verwendung von zwei oder mehr unterschiedlichen Blockierungsmitteln (sog.

Mischblockierung) erhalten werden (vgl. z.B. EP-A 0 600 314, EP-A 0 654 490). Gegenüber der Verwendung eines einzigen Blockierungsmittels stellt die Mischblockierung aber immer einen erhöhten Aufwand bei der Herstellung der blockierten Polyisocyanate dar. Dariüber hinaus können die Eigenschaften der Lacke hinsichtlich z.B. ihrer Vernetzungstemperatur und/oder Lagerstabilität, sowie der hieraus hergestellten Beschichtungen im Hinblick z.B. auf ihre Chemikalienbeständigkeiten, unvorteilhaft beeinflusst werden, weshalb mischblockierte Polyisocyanate nicht allgemein einsetzbar sind.

Der Lehre aus DE-OS 197 38 497 nach können blockierte Polyisocyanate, deren organische Lösungen stabil gegen Verfestigung z.B. durch Kristallisation sind, durch Reaktion von Mischungen cycloaliphatischer und aliphatischer Diisocyanate mit sekundären Aminen und anschließender partieller Umsetzung einiger NCO-Gruppen mit hydroxyfunktionellen Hydrazidverbindung erhalten werden. Aus diesen Polyisocyanaten hergestellte Lackschichten weisen allerdings ein deutlich anderes Eigenschaftsprofil auf als die rein auf aliphatischen oder cycloaliphatischen Diisocyanaten basieren, und sind somit nicht allgemein einsetzbar.

DE-OS 100 60 327 offenbart verfestigungsstabile Polyisocyanate, bei denen ein Teil der Isocyanatgruppen mit 3-Aminopropyltrialkoxysilanen umgesetzt wurde. Nachteilig hierbei ist jedoch, dass die so modifizierten Isocyanatgruppen für eine Vernetzungsreaktion unter Bildung von Urethangruppen nicht zur Verfügung stehen, was Beschichtungseigenschaften, wie zum Beispiel Lösemittel- und Chemikalienbeständigkeiten negativ beeinflussen kann. Zusätzlich treten bei diesen silanmodifizierten Polyisocyanaten Unverträglichkeiten mit bestimmten Lackbindemitteln auf.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, neue blockierte Polyisocyanate bereitzustellen, deren organische Lösungen langzeitstabil sind und auch nach Monaten nicht zu Verfestigung z.B. durch Auskristallisation neigen.

Es konnte nun gefunden werden, dass allophanat- und gegebenenfalls urethangruppenhaltige Polyisocyanate, nach Blockierung der freien NCO-Funktionen mit sekundären Aminen, in Form ihrer organischen Lösungen lagerstabil sind und nicht mehr zu Verfestigung z.B. durch Auskristallisation neigen.

5

Gegenstand der Erfindung sind Polyisocyanate die

- A) eine mittlere NCO-Funktionalität  $\geq 2$  aufweisen,
- B) einen Gehalt an blockierten NCO-Gruppen (berechnet als NCO, Molekulargewicht = 42) von 2,0 bis 17,0 Gew.-% aufweisen,
- C) einem Gehalt von 1 bis 30 Gew.-% Alkoxygruppen als Bestandteil von Allophanat und gegebenenfalls Urethangruppen aufweisen, wobei das Molverhältnis von Allophanat- zu Urethangruppen mindestens 1 : 9 beträgt und
- D) gegebenenfalls Hilfs- oder Zusatzstoffe enthalten,

10

dadurch gekennzeichnet, dass die freien NCO-Gruppen zu mindestens 95 mol-% mit einem Blockierungsmittel der Formel  $R^1R^2NH$ , in der  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander aliphatische oder cycloaliphatische C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylreste sind, blockiert sind.

20

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyisocyanate, bei dem

- a) mindestens ein Polyisocyanat einer mittleren NCO-Funktionalität  $\geq 2$  und einem NCO-Gehalt (berechnet als NCO; Molekulargewicht = 42) von 8,0 bis 27,0 Gew.-% mit
- b) mindestens einem Alkohol unter Bildung von Urethangruppen umgesetzt wird und
- c) gegebenenfalls unter Zugabe mindestens eines Katalysators, ein so großer Anteil der Urethangruppen zu Allophanatgruppen umsetzt wird, dass das

30

Molverhältnis von Allophanat- zu Urethangruppen mindestens 1 : 9 beträgt, und anschließend die verbleibenden Isocyanatgruppen mit

- d) einem Blockierungsmittel so umgesetzt werden, dass mindestens 95 mol-% der Isocyanatgruppen in blockierter Form vorliegen.

5

Als Polyisocyanat a) können alle auf aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und/oder aromatischen Diisocyanaten basierenden uretdion-, isocyanurat-, allophanat-, biuret-, iminooxadiazindion- und/oder oxadiazintrongruppen-aufweisende Polyisocyanate einzeln oder in beliebigen Mischungen untereinander verwendet werden, bevorzugt ist jedoch die Verwendung von Di- und Polyisocyanaten, die ausschließlich aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundene Isocyanatgruppen enthalten.

Als geeignete Diisocyanate sind beispielhaft die folgenden genannt: 1,4-Diisocyanatobutan, 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 2-Methyl-1,5-diisocyanatopenan, 1,5-Diisocyanato-2,2-dimethylpentan, 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethyl-1,6-diisocyanatohexan, 1,10-Diisocyanatodecan, 1,3- und 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1,3- und 1,4-Bis-(isocyanatomethyl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 1-Isocyanato-1-methyl-4(3)isocyanato-methylcyclohexan (IMCI), Bis-(isocyanatomethyl)-norbornan, 1,3- und 1,4-Bis-(2-isocyanato-prop-2-yl)-benzol (TMXDI), 2,4- und 2,6-Diisocyanatotoluol (TDI), 1,5-Diisocyanatonaphthalin.

Besonders bevorzugt sind Polyisocyanate a) mit Isocyanurat-, Iminoxxadiazindion- oder Biuretstruktur auf Basis von Hexamethylendiisocyanat (HDI), Isophorondiisocyanat (IPDI) und/oder 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan oder Gemische dieser Verbindungen.

Ganz besonders bevorzugt sind Polyisocyanate a) mit Isocyanuratstruktur und/oder Iminoxxadiazindionstruktur auf Basis von Hexamethylendiisocyanat (HDI).

Als Alkohol b) können alle gesättigten oder ungesättigten Alkohole mit linearer oder verzweigter Struktur, sowie cycloaliphatische Alkohole einzeln oder in beliebigen Mischungen untereinander verwendet werden.

- 5 Bevorzugt sind solche Alkohole mit bis zu 36, insbesondere bis zu 23 Kohlenstoffatomen.

Beispiele sind Monoalkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, n-Pentanol, 2-Hydroxypentan, 3-Hydroxypentan, die isomeren Methylbutylalkohole, die isomeren Dimethylpropylalkohole, n-Hexanol, n-Heptanol, n-Oktanol, n-Nonanol, 2-Ethylhexanol, Trimethylhexanol, Cyclohexanolbenzylalkohol, n-Decanol, n-Undecanol, n-Dodecanol (Laurylalkohol), n-Tetradecanol, n-Pentadecanol, n-Hexadecanol, n-Heptadecanol, n-Octadecanol (Stearylalkohol), 2,6,8-Trimethylnonanol, 2-tert.-Butylcyclohexanol, 4-Cyclohexyl-1-butanol, 2,4,6-Trimethylbenzylalkohol, Cyclohexanol, Cyclopentanol, Cycloheptanol sowie deren substituierte Derivate. Darüber hinaus sind lineare oder verzweigte primäre Fettalkohole der Art, wie sie zum Beispiel von der Fa. Henkel KGaA, Düsseldorf unter dem Handelsnamen Lorol® vertrieben werden, geeignet.

20 Darüber hinaus können als Alkohole auch Diole und/oder höher funktionelle Alkohole, die vorzugsweise n bis 36, besonders bevorzugt n bis 23 Kohlenstoffatome (mit n = OH-Funktionalität des Alkohols) eingesetzt werden. Beispiele für solche di- oder höherfunktionellen Alkohole sind 1,2-Ethandiol, 1,2- und 1,3-Propandiol, 1,2- und 1,4-Cyclohexandiol, 1,2- und 1,4-Cyclohexandimethanol, 4,4'-(1-Methylethyliden)-biscyclohexanol, die isomeren Butan-, Pentan-, Hexan und Heptan-, Nonan-, Decan- und Undecandiole, 1,12-Dodecanediol, sowie höherfunktionelle Alkohole, wie z. B. 1,2,3-Propantriol, 1,1,1-Trimethylolethan, 1,2,6-Hexantriol, 1,1,1-Trimethylolpropan, 2,2,-Bis(hydroxymethyl)-1,3-propandiol, oder 1,3,5-Tris(2-hydroxyethyl)-isocyanurat.

Ebenfalls geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Alkohole sind solche, die neben Hydroxylgruppen noch weitere, gegenüber Isocyanatgruppen nicht reaktive funktionelle Gruppen tragen, wie beispielsweise Estergruppen, Ethersauerstoff, und/oder weitere Heteroatome wie beispielsweise Halogenatome, Silizium, Stickstoff oder Schwefel enthalten.

Ganz besonders bevorzugt sind gesättigte Monoalkohole mit 4 bis 23 Kohlenstoffatomen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Ausgangskomponenten a) und b) bei Temperaturen von 40 bis 180°C, vorzugsweise 50 bis 150°C, insbesondere von 75 bis 120°C in einem NCO/OH-Äquivalent-Verhältnis von 2:1 bis 80:1, vorzugsweise von 3:1 bis 50:1, insbesondere von 6:1 bis 25:1 gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators c) so miteinander umgesetzt, dass durch NCO/OH-Reaktion primär gebildete Urethangruppen zu Allophanatgruppen weiterreagieren, wobei im erfindungsgemäß hergestellten Polyisocyanat (Endprodukt) das Molverhältnis von Allophanat- zu Urethangruppen mindestens 1:9, bevorzugt mindestens 3:7, insbesondere mindestens 9:1 beträgt.

Bevorzugt ist die Verwendung eines Katalysators c) für die Allophanatisierungsreaktion. Hierzu eignen sich alle dem Stand der Technik nach bekannten Verbindungen einzeln oder in beliebigen Mischungen untereinander wie z.B. Metallsalze, Metallcarboxylate, Metallchelate oder tertiäre Amine (GB-PS 994 890), Alkylierungsmittel (US-PS 3 769 318) oder starke Säuren (EP-A 000 194).

25

Bevorzugt sind

Zinkverbindungen, wie z. B. Zink-(II)-stearat, Zink-(II)-n-octanoat, Zink-(II)-2-ethyl-1-hexanoat, Zink-(II)-naphthenat, Zink-(II)-acetylacetonat,

30

Zinnverbindungen, wie z. B. Zinn-(II)-n-octanoat, Zinn-(II)-2-ethyl-1-hexanoat, Zinn-(II)-laurat, Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndichlorid, Dibutylzinndiacetal, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndimaleat, Dioctylzinndiacetat oder

5      Aluminium-tri(ethylacetoacetat), Eisen-(III)-chlorid, Kaliumoctoat, Bismut-, Mangan-, Cobalt- oder Nickelverbindungen sowie starke Säuren, wie z. B. Trifluoressigsäure, Schwefelsäure, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Phosphorsäure oder Perchlorsäure, oder beliebige Gemische dieser Katalysatoren.

10     Insbesondere sind Zink-(II)-verbindungen und/oder Bismut-(III)-verbindungen der oben genannten Art zu verwenden.

Ganz besonders bevorzugt sind Zink-(II)-n-octanoat, Zink-(II)-2-ethyl-1-hexanoat und/oder Zink-(II)-stearat und/oder Bismut-(III)-2-ethyl-1-hexanoat.

15     Geeignete, wenngleich weniger bevorzugte Verbindungen sind auch solche, die nach der Lehre von EP-A 649 866 neben der Allophanatisierungsreaktion auch die Trimerisierung von Isocyanatgruppen unter Bildung von Isocyanuratstrukturen katalysieren.

20     Die Menge des gegebenenfalls zu verwendenden Katalysators c) beträgt 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionspartner a) und b).

25     Die Zugabe zum Reaktionsgemisch kann dabei nach beliebigen Methoden erfolgen. So ist es beispielsweise möglich, den gegebenenfalls mitzuverwendenden Katalysator entweder der Komponente a) und/oder b) vor Beginn der eigentlichen Umsetzung zuzumischen. Ebenso ist es möglich, den Katalysator dem Reaktionsgemisch zu einem beliebigen Zeitpunkt während der Urethanisierungsreaktion oder im Sinne einer zweistufigen Reaktionsführung auch im Anschluß an die Urethanisierung, d. h. wenn der einem vollständigen Umsatz von Isocyanat- und Hydroxylgruppen theo-

retisch entsprechende Urethan-NCO-Gehalt erreicht ist, zuzusetzen. Ebenso können ein oder mehrere Bestandteile der Komponente a) zunächst mit dem Alkohol b) im Sinne einer Urethanisierungsreaktion umgesetzt werden und dann, d. h. wenn der 5 einem vollständigen Umsatz von Isocyanat- und Hydroxylgruppen theoretisch entsprechende NCO-Gehalt erreicht ist, der Katalysator mit den übrigen Bestandteilen der Komponente a) zugesetzt werden.

Der Verlauf der Umsetzung zum Allophanat kann beim erfindungsgemäßen Verfahren durch z. B. titrimetrische Bestimmung des NCO-Gehaltes verfolgt werden. Nach 10 Erreichen des angestrebten NCO-Gehaltes, vorzugsweise wenn das molare Verhältnis von Allophanatgruppen zu Urethangruppen im Reaktionsgemisch mindestens 1 : 9, bevorzugt mindestens 3 : 7, besonders bevorzugt mindestens 9 : 1, beträgt, wird die Reaktion abgebrochen. Dies kann bei rein thermischer Reaktionsführung beispielsweise durch Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur erfolgen. 15 Bei der bevorzugten Mitverwendung eines Allophanatisierungskatalysators der genannten Art kann die Umsetzung durch Zugabe geeigneter Katalysatorgifte, beispielsweise Säuren wie Dibutylphosphat oder Säurechloride wie Benzoylchlorid oder Isophthaloyldichlorid, abgestoppt werden. Diese Abstoppung ist aber im erfindungsgemäßen Verfahren nicht zwingend vorgesehen.

20 Im Anschluss an die Allophanatisierungsreaktion erfolgt die Umsetzung mit dem Blockierungsmittel d) zu den erfindungsgemäßen blockierten Polyisocyanaten.

Als Blockierungsmittel d) wird ein sekundäres Amin der Formel  $R^1R^2NH$ , bei der 25  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander aliphatische oder cycloaliphatische C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylreste sind, eingesetzt.

Bevorzugt sekundäre Amine, bei denen unabhängig voneinander R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> aliphatische oder cycloaliphatische C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylreste sind, insbesondere mit R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup>.

Besonders bevorzugt sind Diisopropylamin und Dicyclohexylamin, insbesondere Diisopropylamin.

Die Blockierungsreaktion erfolgt nach dem Fachmann bekannten Methoden durch direkte Umsetzung der NCO-Gruppen mit dem Blockierungsmittel d) im molaren Verhältnis von 0,95 bis 1,5, bevorzugt 0,98 bis 1,05, insbesondere 1:1, oder, ggf. jedoch nicht bevorzugt, in Gegenwart von an sich in der Polyurethanchemie zur NCO-Blockierung bekannten Katalysatoren.

Es ist möglich, wenn auch weniger bevorzugt, einen Teil der vorhandenen NCO-Gruppen bereits vor Ende der Urethanisierungs- bzw. Allophanatisierungsreaktion mit dem Blockierungsmittel d) umzusetzen. Unabhängig von der Vorgehensweise liegen in den erfindungsgemäßen Polyisocyanaten die NCO-Gruppen zu mindestens 95 mol-%, bevorzugt zu mindestens 98 mol-%, besonders bevorzugt zu mindestens 99,5 mol-% in blockierter Form vor.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann gegebenenfalls in einem geeigneten, gegenüber Isocyanatgruppen inerten Lösemittel durchgeführt werden. Als Lösemittel geeignet sind beispielsweise die an sich üblichen Lacklösemittel, wie z.B. Ethylacetat, Butylacetat, 1-Methoxypropyl-2-acetat, 3-Methoxy-n-butyrlacetat, Aceton, 2-Butanon, 4-Methyl-2-pentanon, Cyclohexanon, Toluol, Xylool, N-Methylpyrrolidon, Chlorbenzol. Mischungen, die vor allem höher substituierte Aromaten enthalten, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Solvent Naphtha, Solvesso® (Exxon Chemicals, Houston, USA), Cypar® (Shell Chemicals, Eschborn, DE), Cyclo Sol® (Shell Chemicals, Eschborn, DE), Tolu Sol® (Shell Chemicals, Eschborn, DE), Shellsol® (Shell Chemicals, Eschborn, DE) im Handel sind, sind ebenfalls geeignet. Die Zugabe der Lösemittel kann aber auch im Anschluß an die Herstellung der erfindungsgemäßen blockierten Polyisocyanate erfolgen, beispielsweise zur Erniedrigung der Viskosität. In diesem Fall können auch Alkohole, wie beispielsweise Isobutylalkohol verwendet werden, da dann die vorhandenen NCO-

Gruppen vollständig mit den isocyanatreaktiven Gruppen der Komponenten b) und c) abreagiert sind.

Bevorzugte Lösemittel sind Aceton, Butylacetat, 2-Butanon, 1-Methoxypropyl-1-acetat, Xylool, Toluol, Isobutylalkohol, Mischungen, die vor allem höher substituierte Aromaten enthalten, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Solvent Naphtha, Solvesso® (Exxon Chemicals, Houston, USA), Cypar® (Shell Chemicals, Eschborn, DE), Cyclo Sol® (Shell Chemicals, Eschborn, DE), Tolu Sol® (Shell Chemicals, Eschborn, DE), Shellsol® (Shell Chemicals, Eschborn, DE) im Handel sind.

10

Der Gehalt an kovalent gebundenen Alkoxygruppen soll wie folgt definiert sein (Formel [1]):

$$\text{Gehalt an kovalent gebundenen Alkoxygruppen} = \frac{\text{Masse Alkohole [g]}}{\text{Masse Polyisocyanate [g]} + \text{Masse Alkohole [g]} + \text{Masse Katalysatoren [g]}} \quad [1]$$

15

Die gemachten Angaben bezüglich der NCO-Funktionalität der erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte beziehen sich dabei auf den Wert, der sich rechnerisch aus Art und Funktionalität der Ausgangskomponenten nach der Formel [2]

$$F = \frac{\sum \text{val NCO} - \sum (1+x) \cdot \text{val OH}}{\sum \left( \frac{\text{val NCO}}{f_{NCO}} \right) + \sum \left( \frac{\text{val OH}}{f_{OH}} \right) - \sum (1+x) \cdot \text{val OH}} \quad [2]$$

20

bestimmen lässt, in welcher  $x$  mit  $1 \geq x \geq 0$  den Anteil der beim erfindungsgemäßen Verfahren zu Allophanatgruppen umgesetzten Urethangruppen bedeutet und sich aus dem NCO-Gehalt der Produkte errechnen lässt. Die Funktionalität  $f_{NCO}$  der Ausgangspolyisocyanate a) lässt sich aus dem NCO-Gehalt und dem beispielsweise

durch Gelpermeationschromatographie (GPC) oder Dampfdruckosmose bestimmten Molekulargewicht errechnen. Erfindungsgemäß muss  $x$  folgender Einschränkung genügen:  $1 \geq x \geq 0,1$ .

5        Im Übrigen werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyisocyanate die verwendeten Komponenten a) - d), in einer solchen Art und Menge eingesetzt, dass die resultierenden Polyisocyanate den oben unter A) - D) genannten Angaben entsprechen, wobei

- 10      A)     die mittlere NCO-Funktionalität vorzugsweise 2,3 bis 9,9, besonders bevorzugt 2,8 bis 6,0, ganz besonders bevorzugt 3,3 bis 5,2 ist,
- 15      B)     der Gehalt an blockierten und freien NCO-Gruppen (berechnet als NCO, Molekulargewicht = 42) 2,0 bis 17,0 Gew.-%, bevorzugt 6,0 bis 16,0 Gew.-% ist,
- 20      C)     der Gehalt an Alkoxygruppen 1,0 bis 30,0 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 16 Gew.-%, besonders bevorzugt 4 bis 13 Gew.-% beträgt und das Molverhältnis von Allophanatgruppen zu Urethangruppen mindestens 1:9, bevorzugt mindestens 3:7; insbesondere mindestens 9:1 beträgt.

Gegebenenfalls enthaltene Hilfsmittel oder Zusatzstoffe D) können z. B. Antioxidantien wie 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, UV-Absorber vom Typ 2-Hydroxyphenyl-benzotriazol oder Lichtschutzmittel vom Typ der am Stickstoffatom substituierten oder unsubstituierten HALS-Verbindungen wie Tinuvin® 292 und Tinuvin® 770 DF (Ciba Spezialitäten GmbH, Lampertheim, DE) oder andere handelsübliche Stabilisierungsmittel, wie sie beispielsweise in „Lichtschutzmittel für Lacke“ (A. Valet, Vincentz Verlag, Hannover, 1996 und „Stabilization of Polymeric Materials“ (H. Zweifel, Springer Verlag, Berlin, 1997, Appendix 3, S. 181-213) beschrieben sind, oder beliebige Gemische dieser Verbindungen. Weiterhin können auch hydrazidgruppenhaltige und/oder hydroxyfunktionelle Stabilisatoren wie das in

EP 0 829 500 beschriebene Additionsprodukt von Hydrazin an Propylenkarbonat verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können als Bestandteil in Lacken oder 5 zur Herstellung von Polyurethanwerkstoffen verwendet werden. Insbesondere können Sie als Vernetzerkomponente in 1K-Einbrennlacken, insbesondere für die Kunststofflackierung, Automobil-Erstlackierung oder für das Coil Coating, verwendet werden.

10 Für die Herstellung von 1K-Einbrennlacken werden die erfindungsgemäßen Polyisocyanate mit den in der Lacktechnologie bekannten Lackbindemitteln, gegebenenfalls unter Beimischung weiterer Bestandteile, Lösemittel und sonstige Hilfs- und Zusatzstoffe, wie Weichmacher, Verlaufshilfsmittel, Pigmente, Füllstoffe, oder die Vernetzungsreaktion beschleunigende Katalysatoren, vermischt. Es ist darauf zu achten, 15 das beim Vermischen unterhalb der Temperatur gearbeitet wird, bei der die blockierten NCO-Gruppen mit den übrigen Bestandteilen reagieren können. Bevorzugt findet das Vermischen bei Temperaturen zwischen 15 und 100°C statt.

20 Die in den 1K-Einbrennlacken als Lackbindemittel zur Vernetzung mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendeten Verbindungen enthalten im Mittel mindestens 2 gegenüber NCO-Gruppen reaktive Gruppen pro Molekül, wie beispielsweise Hydroxyl-, Mercapto-, gegebenenfalls substituierte Amino- oder Carbonsäuregruppen.

25 Bevorzugt handelt es sich bei den verwendeten Lackbindemitteln um Di- und Polyhydroxylverbindungen, wie beispielsweise Polyester- und/oder Polyether- und/oder Polyacrylatpolyole. Die in Verbindung mit Di- und Polyolen erhaltenen 1K-Polyurethanlacke eignen sich besonders zur Herstellung von hochwertigen Beschichtungen.

Das Äquivalentverhältnis von blockierten und nicht blockierten NCO-Gruppen zu NCO-reaktiven Gruppen beträgt dabei 0,5 bis 2, bevorzugt 0,8 bis 1,2 besonders bevorzugt beträgt das Verhältnis 1.

- 5 Es können gegebenenfalls weitere, mit NCO-reaktiven Gruppen reaktive Verbindungen als zusätzliche Vernetzerkomponente in Verbindung mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eingesetzt werden. Beispielsweise sind dies Epoxidgruppen enthaltende Verbindungen und/oder Aminoplastharze. Als Aminoplastharze sind die in der Lacktechnologie bekannten Kondensationsprodukte von Melamin und Formaldehyd, bzw. Harnstoff und Formaldehyd anzusehen. Geeignet sind beispielsweise alle herkömmlichen, nicht oder mit gesättigten Monoalkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen veretherten Melamin-Formaldehyd-Kondensate. Im Falle der Mitverwendung anderer Vernetzerkomponenten muss die Menge an Bindemittel mit NCO-reaktiven Gruppen entsprechend angepasst werden.
- 10 15 Die bevorzugte Verwendung ist die in Lösemittellacken. Selbstverständlich auch möglich ist die Verwendung in wässrigen Lacken oder, wenn auch weniger bevorzugt, die in Pulverlacken.
- 20 25 30 Diese Lacke können zur Beschichtung verschiedener Substrate verwendet werden, insbesondere zur Beschichtung von Metallen, Hölzern und Kunststoffen. Die Substrate können bereits mit anderen Lackschichten beschichtet sein, so dass durch die Beschichtung mit dem Lack, der die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält, eine weitere Lackschicht aufgebracht wird.
- Die mit den erfindungsgemäßen Polyisocyanaten erreichten Vorteile bestehen in einer deutlichen Verbesserung der Lagerstabilität in organischen Lösemitteln, insbesondere bezogen auf Kristallisation und Verfestigung der blockierten Polyisocyanate und der mit ihnen formulierten 1K-Polyurethanlacke. Des weiteren härtet die mit den erfindungsgemäßen Polyisocyanaten erhaltenen Beschichtungen teilweise schon

bei niedrigeren Einbrenntemperaturen vollständig aus, als dies für herkömmliche blockierte Polyisocyanate der Fall ist.

Beispiele

In den nachfolgenden Beispielen sind sofern nicht anders angegeben alle Prozentangaben Gew.-%. Bei den angegebenen Festkörpergehalten der Produkte handelt es sich um errechnete Werte, die dem Anteil der Komponenten entspricht, die nicht als Lösemittel eingesetzt werden.

Unter der Angabe Raumtemperatur werden  $23 \pm 3^\circ\text{C}$  verstanden.

10      Ausgangsstoffe:

Polyisocyanat 1

Isocyanuratgruppen enthaltendes Polyisocyanat auf Basis von HDI mit einem NCO-Gehalt (bezogen auf NCO, Molekulargewicht = 42) von 21,7 Gew.-%, mit einer mittleren Isocyanatfunktionalität von 3,4 (nach GPC) und einem Gehalt an monomerem HDI von 0,1 %

Polyisocyanat 2

20      70 % Lösung eines Isocyanuratgruppen enthaltendes Polyisocyanates auf Basis von IPDI in Solvesso® 100, mit einem NCO-Gehalt (bezogen auf NCO; Molekulargewicht = 42) von 11,8 Gew.-%, mit einer mittleren Isocyanatfunktionalität von 3,3 (nach GPC) und einem Gehalt an monomerem IPDI von 0,1 %

Polyisocyanat 3

25      Iminooxadiazindiongruppen enthaltendes Polyisocyanat auf Basis von HDI mit einem NCO-Gehalt (bezogen auf NCO, Molekulargewicht = 42) von 23,2 Gew.-%, mit einer mittleren Isocyanatfunktionalität von 3,3 (nach GPC) und einem Gehalt an monomerem HDI von 0,1 %, hergestellt nach EP 798299.

30      Fettalkohol (vergl. erfindungsgemäße Beispiele 1, 2, 4, 6, 8)

Technischer Fettalkohol; Handelsname: Lorol<sup>®</sup>, Fa Henkel KGaA Düsseldorf;  
Kennzahlen: Säurezahl < 1; Verseifungszahl < 1,2; Hydroxylzahl 265 - 279; Wasser-  
gehalt, < 0,2 %; Kettenverteilung: < C12: 0 - 3 %, C12: 48 - 58 %, C14: 18 - 24 %,  
C16: 8 - 12 %, C18: 11 - 15 %, < C18: 0 - 1 %

5

Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

Allophanatgruppen-haltiges Polyisocyanat, Diisopropylamin-blockiert

10 919,1 g des Polyisocyanats 1 wurden unter Rühren und trockenem Stickstoff mit  
51,0 g Fettalkohol versetzt und solange auf 80°C erhitzt, bis der titrimetisch  
ermittelte NCO-Wert von 19,5 % erreicht wurde. Dann wurden 0,2 g Zink-(II)-2-  
ethyl-1-hexanoat zugegeben. Durch die Zugabe der Zinkverbindung wurde die Allo-  
phanatisierungsreaktion gestartet. Es wurde auf 110°C erwärmt und bei dieser Tem-  
peratur gerührt, bis der vollständigen Allophanatisierung entsprechende NCO-  
Wert von 18,4 % erreicht wurde. Durch Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die  
Reaktion abgebrochen und anschließend wurde die Reaktionsmischung mit 377 g  
Methoxypropylacetat (MPA) verdünnt. Es wurden 429,3 g Diisopropylamin zugege-  
ben, wobei eine leichte Exothermie beobachtet wurde und erwärmt nach vollstän-  
diger Zugabe auf 70°C. Nach 30 min Rühren bei dieser Temperatur wurde der  
Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach diesem Zeitpunkt wurden im IR-  
Spektrum keine freien Isocyanat-Gruppen mehr nachgewiesen. Anschließend wurde  
man mit weiteren 377 g Isobutanol verdünnt und es wurde ein klares, fast farbloses  
Produkt mit folgenden Kenndaten erhalten.

25

Gehalt an blockierten NCO-Gruppen (Molekulargewicht = 42): 8,3 %

NCO-Funktionalität (nach Formel [2]): 3,71

Festkörper-Gehalt: 65 %

Viskosität: 2900 mPas

30 Allophanatisierungsgrad: x = 1

Anteil kovalent gebundener Alkoxygruppen : 5,26 %

Nach 3-monatiger Lagerung des Produktes bei Raumtemperatur war weder eine Trübung der Lösung noch jegliche Art von Feststoffausfällung oder Kristallisation zu beobachten.

5

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

Allophanatgruppen-haltiges Polyisocyanat, Diisopropylamin-blockiert

10 919,1 g des Polyisocyanats 1 wurde unter Rühren und trockenem Stickstoff mit 9,0 g 1,3 Butandiol und 30,6 g Fettalkohol versetzt und solange auf 80°C erhitzt bis der titrimetisch ermittelte NCO-Wert von 19,7 % erreicht wurde. Dann wurden 0,2 g Zink-(II)-2-ethyl-1-hexanoat zugegeben. Durch die Zugabe der Zinkverbindung wurde die Allophanatisierungsreaktion gestartet. Es wurde auf 110°C erwärmt und bei dieser Temperatur gerührt, bis der vollständigen Allophanatisierung entsprechende NCO-Wert von 18,6 % erreicht wurde. Durch Zugabe von 0,2 g Dibutylphosphat und Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktion abgebrochen und die Reaktionsmischung wurde anschließend mit 372 g Methoxypropylacetat (MPA) verdünnt. Es wurden 429,3 g Diisopropylamin zugegeben, wobei eine leichte Exothermie beobachtet wurde und es wurde nach vollständiger Zugabe auf 70°C erwärmt. Nach 30 min Rühren bei dieser Temperatur wurde der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach diesem Zeitpunkt waren im IR-Spektrum keine freien Isocyanat-Gruppen mehr nachweisbar. Anschließend wurde mit weiteren 373 g Isobutanol verdünnt und es wurde ein klares, fast farbloses Produkt mit folgenden Kenndaten erhalten.

Gehalt an blockierten NCO-Gruppen (Molekulargewicht = 42): 8,4 %  
NCO-Funktionalität (nach Formel [2]): 3,87  
Festkörper-Gehalt: 65 %  
30 Viskosität: 3800 mPas  
Allophanatisierungsgrad:  $x = 1$

Anteil kovalent gebundener Alkoxygruppen : 4,10 %

Nach 3-monatiger Lagerung des Produktes bei Raumtemperatur war weder eine Trübung der Lösung noch jegliche Art von Festschlusfällung oder Kristallisation zu beobachten.

5

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

10

Allophanatgruppen-haltiges Polyisocyanat, Diisopropylamin-blockiert

15

1688,8 g des Polyisocyanats 1 wurde unter Rühren und trockenem Stickstoff mit 92,50 g n-Butanol und 0,4 g Zink-(II)-2-ethyl-1-hexanoat versetzt. Es wurde auf 110°C erwärmt und bei dieser Temperatur gerührt, bis der vollständigen Allophanatisierung entsprechende NCO-Wert von 14,7 % erreicht wurde. Durch Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktion abgebrochen und die Reaktionsmischung wurde anschließend mit 649,3 g Methoxypropylacetat (MPA) verdünnt. Es wurden 630,0 g Diisopropylamin zugegeben, wobei eine leichte Exothermie beobachtet wurde und es wurde nach vollständiger Zugabe auf 70°C erwärmt. Nach 30 min Rühren bei dieser Temperatur wurde der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach diesem Zeitpunkt waren im IR-Spektrum keine freien Isocyanat-Gruppen mehr nachweisbar. Anschließend wurde mit weiteren 649,3 g Isobutanol verdünnt und es wurde ein klares, fast farbloses Produkt mit folgenden Kenndaten erhalten.

20

25

Gehalt an blockierten NCO-Gruppen (Molekulargewicht = 42): 7,1 %

NCO-Funktionalität (nach Formel [2]): 4,73

Festkörper-Gehalt: 65 %

Viskosität: 3500 mPas

Allophanatisierungsgrad: x = 1

30

Anteil kovalent gebundener Alkoxygruppen : 5,19 %

Nach 3-monatiger Lagerung des Produktes bei Raumtemperatur war weder eine Trübung der Lösung noch jegliche Art von Feststoffausfällung oder Kristallisation zu beobachten.

5      Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

Allophanatgruppen-haltiges und urethangruppen-haltiges Polyisocyanat,  
Diisopropylamin-blockiert

- 10     919,1 g des Polyisocyanats 1 wurde unter Rühren und trockenem Stickstoff mit 51,0 g Fettalkohol versetzt und solange auf 80°C erhitzt bis der titrimetisch ermittelte NCO-Wert von 19,5 % erreicht wurde. Dann wurden 0,2 g Zink-(II)-2-ethyl-1-hexanoat zugegeben. Durch die Zugabe der Zinkverbindung wurde die Allophanatisierungsreaktion gestartet. Es wurde auf 110°C erwärmt und bei dieser Temperatur gerührt bis ein NCO-Wert von 19,0 % erreicht wurde. Durch Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktion abgebrochen und anschließend die Reaktionsmischung mit 381 g Methoxypropylacetat (MPA) verdünnt. Es wurden 444,5 g Diisopropylamin zugegeben, wobei eine leichte Exothermie beobachtet wurde und es wurde nach vollständiger Zugabe auf 70°C erwärmt. Nach 30 min Rühren bei dieser Temperatur wurde der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach diesem Zeitpunkt waren im IR-Spektrum keine freien Isocyanat-Gruppen mehr nachweisbar. Anschließend wurde mit weiteren 381 g Isobutanol verdünnt und es wurde ein klares, fast farbloses Produkt mit folgenden Kenndaten erhalten.
- 20     Gehalt an blockierten NCO-Gruppen (Molekulargewicht = 42): 8,5 %  
NCO-Funktionalität (nach Formel [2]): 3,39  
Festkörper-Gehalt: 65 %  
Viskosität: 2020 mPas  
Allophanatisierungsgrad:  $x = 0,4$
- 25     Anteil kovalent gebundener Alkoxygruppen : 5,26 %

Nach 3-monatiger Lagerung des Produktes bei Raumtemperatur war weder eine Trübung der Lösung noch jegliche Art von Feststoffausfällung oder Kristallisation zu beobachten.

5      Beispiel 5 (Vergleich)

Isocyanuratgruppen-haltiges Polyisocyanat, Diisopropylamin-blockiert

10      193,5 g des Polyisocyanates 1 wurden mit 79,3 g Methoxypropylacetat (MPA) verdünnt und unter Rühren und trockenem Stickstoff mit 101,0 g Diisopropylamin versetzt, wobei eine leichte Exothermie beobachtet wurde. Es wurde nach vollständiger Zugabe auf 70°C erwärmt und nach 30 min Rühren bei dieser Temperatur wurde der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend waren im IR-Spektrum keine freien Isocyanat-Gruppen mehr nachweisbar. Abschließend wurde mit weiteren 15      79,3 g Isobutanol verdünnt und es wurde ein klares, fast farbloses Produkt mit folgenden Kenndaten erhalten.

Gehalt an blockierten NCO-Gruppen (Molekulargewicht = 42): 9,3 %  
NCO-Funktionalität (GPC): 3,4  
20      Festkörper-Gehalt: 65 %  
Viskosität: 2070 mPas

25      Nach 14 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur setzte eine Verfestigung durch Kristallisation ein. Nach 18 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur war eine feste, weiße undurchsichtige Masse entstanden.

Beispiel 6 (erfindungsgemäß)

Allophanatgruppen-haltiges und urethangruppen-haltiges Polyisocyanat,  
Diisopropylamin-blockiert

5

859,8 g des Polyisocyanats 3 wurde unter Rühren und trockenem Stickstoff mit 51,0 g Fettalkohol versetzt und solange auf 80°C erhitzt bis der titrimetisch ermittelte NCO-Wert von 21,8 % erreicht wurde. Dann wurden 0,2 g Zink-(II)-2-ethyl-1-hexanoat zugegeben, wodurch die Allophanatisierungsreaktion gestartet wurde. Es wurde auf 110°C erwärmt und bei dieser Temperatur geführt bis ein NCO-Wert von 19,8 % erreicht wurde. Durch Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktion abgebrochen und die Reaktionsmischung mit 362 g Methoxypropylacetat (MPA) verdünnt. Es wurden 433,8 g Diisopropylamin zugegeben, wobei eine leichte Exothermie beobachtet wurde und vollständiger Zugabe wurde auf 70°C erwärmt. Nach 30 min Rühen bei dieser Temperatur wurde der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach diesem Zeitpunkt waren im IR-Spektrum keine freien Isocyanat-Gruppen mehr nachweisbar. Anschließend wurde mit weiteren 362 g Isobutanol verdünnt und es wurde ein klares, fast farbloses Produkt mit folgenden Kenndaten erhalten.

20

Gehalt an blockierten NCO-Gruppen (Molekulargewicht = 42): 8,7 %

NCO-Funktionalität (nach Formel [2]): 3,47

Festkörper-Gehalt: 65 %

Viskosität: 2900 mPas

Allophanatisierungsgrad:  $x = 0,8$

25

Anteil kovalent gebundener Alkoxygruppen : 5,60 %

Nach 3-monatiger Lagerung des Produktes bei Raumtemperatur war weder eine Trübung der Lösung noch jegliche Art von Feststoffausfällung oder Kristallisation zu beobachten.

30

Beispiel 7 (Vergleich)

Isocyanatgruppen-haltiges Polyisocyanat, Diisopropylamin-blockiert

5      181,0 g des Polyisocyanats 3 wurde mit 76,0 g Methoxypropylacetat (MPA) verdünnt und unter Rühren und trockenem Stickstoff mit 101,0 g Diisopropylamin versetzt, wobei eine leichte Exothermie beobachtet wurde. Nach vollständiger Zugabe wurde auf 70°C erwärmt. Nach 30 min Rühren bei dieser Temperatur wurde der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dieser Zeit waren im IR-Spektrum keine freien Isocyanat-Gruppen mehr nachweisbar. Anschließend wurde mit weiteren 76,0 g Isobutanol verdünnt und es wurde ein klares, fast farbloses Produkt mit folgenden Kennwerten erhalten.

Gehalt an blockierten NCO-Gruppen (Molekulargewicht = 42): 9,7 %  
15      NCO-Funktionalität (GPC): 3,3  
Festkörper-Gehalt: 65 %  
Viskosität: 1560 mPas

20      Nach 14 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur setzte eine Verfestigung durch Kristallisation ein. Nach 18 Tagen Lagerung bei Raumtemperatur war eine feste, weiße undurchsichtige Masse entstanden.

Beispiel 8

25      Allophanatgruppen-haltiges Polyisocyanat, 1,2,4-Triazol blockiert

30      871,0 g des Polyisocyanates 1 wurden unter Rühren und trockenem Stickstoff mit 102,0 g Fettalkohol versetzt und solange auf 80°C erhitzt bis der titrimetisch ermittelte NCO-Wert von 17,3 % erreicht wurde. Dann wurden 0,2 g Zink-(II)-2-ethyl-1-hexanoat zugegeben, wodurch die Allophanatisierungsreaktion gestartet wurde. Es wurde auf 110°C erwärmt und bei dieser Temperatur gerührt, bis der der

vollständigen Allophanatisierung entsprechende NCO-Wert von 15,1 % erreicht wurde. Durch Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktion abgebrochen und die Reaktionsmischung wurde anschließend mit 404,8 g Methoxypropylacetat (MPA) verdünnt. Dann wurden 241,5 g 1,2,4-Triazol zugegeben und nach vollständiger Zugabe auf 90°C erwärmt. Nach 60 min Röhren bei dieser Temperatur wurde der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach diesem Zeitpunkt waren im IR-Spektrum keine freien Isocyanat-Gruppen mehr nachweisbar. Anschließend wurde mit weiteren 404,8 g Solvesso® 100 (Exxon Chemicals, Houston, USA) verdünnt und es wurde ein trübes, hellgelbes Produkt mit deutlichem kristallinem Feststoffanteil erhalten, der sich bei Lagerung innerhalb von 3 Tagen deutlich verstärkte.

Gehalt an blockierten NCO-Gruppen (Molekulargewicht = 42): 7,3 %  
NCO-Funktionalität (nach Formel [2]): 4,00  
15 Festkörper-Gehalt: 60 %  
Allophanatisierungsgrad:  $x = 1$   
Anteil kovalent gebundener Alkoxygruppen : 10,50 %

Es wird deutlich, dass Allophanatgruppenhaltige Polyisocyanate in Verbindung mit 20 1,2,4-Triazol nicht zu kristallisierungsstabilen Produkten führen.

### Beispiel 9

Herstellung und Prüfung der Eigenschaften von Lacken basierend auf einigen in den 25 Beispielen beschriebenen Polyisocyanaten (erfindungsgemäß und Vergleich)

Auf Basis der in den Beispielen beschriebenen Polyisocyanatvernetzer und dem hydroxyfunktionellen Polyacrylatpolyol Desmophen® A 870 BA (70 % Lösung in Butylacetat, 1 val = 575 g) der Firma Bayer AG, Leverkusen wurden Klarlacke mit 30 einem NCO/OH-Äquivalentverhältnis von 1,00 hergestellt, die als Katalysator 1 % Dibutylzinnlaurat, bezogen auf die Summe der Feststoffanteile des Vernetzers und

des Polyols, enthielten. Als Verlaufshilfsmittel enthielten die Lacke, bezogen auf die Summe der Feststoffanteile des Vernetzers und des Polyols, weiterhin 0,01 % Modaflow (Acrylcopolymer der Firma Soitria) und 0,1 % Baysilon OL 17 (Polyetherpolysiloxan der Firma Bayer AG, Leverkusen). Die Lacke wurden durch Verdünnen mit einem 1:1 Gemisch von Methoxypropylacetat (MPA) und Solvesso® 100 auf einen Feststoffanteil von 45 % eingestellt und mit einem Rakel auf Glasplatten appliziert. Nach 10 min Ablüften und 30 min Einbrennen im Umluftofen bei den unten angegebenen Temperaturen wurden beschichtete Glasplatten mit einer Trockenfilmschichtdicke von 40 µm erhalten. In den folgenden Tabellen ist die Pendeldämpfung nach König der so erhaltenen Lackfilme angegeben.

**Tabelle 1:** Pendeldämpfung nach König in Abhängigkeit von der Einbrenntemperatur

Temperatur	Beispiel 1 (erfindungsgemäß)	Beispiel 3 (erfindungsgemäß)	Beispiel 5 (Vergleich)
110°C	155	149	129
120°C	183	175	170
130°C	183	174	218
140°C	—	—	217

Es wird deutlich, dass der Lackfilm auf Basis des erfindungsgemäßen mit Diisopropylamin blockierten Polyisocyanates schon bei einer Einbrenntemperatur von 120°C seine höchste Pendeldämpfung erreicht, während dies beim Lackfilm auf Basis des entsprechenden Polyisocyanates aus dem Vergleichsbeispiel erst bei einer Temperatur von 130°C der Fall ist.

Patentansprüche

1. Polyisocyanate, die

- 5           A) eine mittlere NCO-Funktionalität  $\geq 2$  aufweisen,  
B) einen Gehalt an blockierten NCO-Gruppen (berechnet als NCO, Molekulargewicht = 42) von 2,0 bis 17,0 Gew.-% aufweisen,  
C) einem Gehalt von 1 bis 30 Gew.-% Alkoxygruppen als Bestandteil von Allophanat und gegebenenfalls Urethangruppen aufweisen, wobei das Molverhältnis von Allophanat- zu Urethangruppen mindestens 1 : 10 9 beträgt und  
D) gegebenenfalls Hilfs- oder Zusatzstoffe enthalten,

15           dadurch gekennzeichnet, dass die freien NCO-Gruppen zu mindestens 95 mol-% mit einem Blockierungsmittel der Formel  $R^1R^2NH$ , in der  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander aliphatische oder cycloaliphatische  $C_1-C_{12}$ -Alkylreste sind, blockiert sind.

20           2. Polyisocyanate nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass sie auf aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanaten basieren.

25           3. Polyisocyanate nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von Allophanatgruppen zu Urethangruppen mindestens 3 : 7 beträgt.

4. Verfahren zur Herstellung der Polyisocyanate nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem

- 30           a) mindestens ein Polyisocyanat einer mittleren NCO-Funktionalität  $\geq 2$  und einem NCO-Gehalt (berechnet als NCO; Molekulargewicht = 42) von 8,0 bis 27,0 Gew.-% mit

- b) mindestens einem Alkohol unter Bildung von Urethangruppen umgesetzt wird und
  - c) gegebenenfalls unter Zugabe mindestens eines Katalysators, ein so großer Anteil der Urethangruppen zu Allophanatgruppen umgesetzt wird, dass das Molverhältnis von Allophanat- zu Urethangruppen mindestens 1 : 9 beträgt, und anschließend die verbleibenden Isocyanatgruppen mit
  - d) einem Blockierungsmittel der Formel  $R^1R^2NH$ , in der  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander aliphatische oder cycloaliphatische C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylreste sind, so umgesetzt werden, dass mindestens 95 mol-% der Isocyanatgruppen in blockierter Form vorliegen.
5. Verfahren nach Anspruch 4 dadurch gekennzeichnet, dass ein so großer Anteil der Urethangruppen zu Allophanatgruppen umgesetzt wird, dass das Molverhältnis von Allophanat- zu Urethangruppen mindestens 3 : 7 beträgt.
10. Verwendung der Polyisocyanate nach einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Herstellung von Polyurethanwerkstoffen und Beschichtungen
15. Substrate beschichtet mit Überzügen erhältlich aus Polyisocyanaten nach einem der Ansprüche 1 bis 3.
- 20.

Verfestigungsstabile blockierte Polvisocyanate

Z U S A M M E N F A S S U N G

Die vorliegende Erfindung betrifft neue lagerstabile blockierte Polyisocyanate, ein Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung zur Herstellung von Polyurethanwerkstoffen und Beschichtungen.